

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA DETERMINAR A ESTABILIDADE FÍSICA DE EMULSÕES

VIVIAN N. KHATOUNIAN¹; JORGE M. HASHIMOTO²; ALFREDO A. VITALI³

Nº 10230

RESUMO: Um conhecimento mais aprofundado sobre a estabilidade de emulsões é de interesse de muitas indústrias, principalmente da indústria de alimentos e de seus vários segmentos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para avaliar a estabilidade física de emulsões através da avaliação do comportamento destas, submetidas a diferentes tempos de homogeneização, diferentes concentrações de emulsificante e com diferentes proporções água/óleo em sua composição, além da utilização de métodos acelerados de envelhecimento de emulsões e da observação microscópica da coalescência dos glóbulos de gordura ao longo do tempo. Para selecionar a emulsão mais estável dentro destes parâmetros, foram utilizados o Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) com 3 variáveis independentes, análises estatísticas baseadas na Metodologia de Superfície de Resposta, que consiste em um método estatístico baseado numa análise de regressão de dados quantitativos de modelos experimentais, além de observações periódicas do comportamento das emulsões em condições de gravidade normal (1xg). Assim, selecionou-se uma formulação mais estável e através das observações, testes e análises, foi possível determinar como cada variável do sistema influenciava a estabilidade da emulsão durante um determinado tempo.

Abstract: A great study about emulsions stability is important to many industries, specially the food one and its different areas. This study aims to develop a methodology to evaluate physical stability of emulsions by the evaluation of oil in water emulsions under different homogenization times, different emulsifying concentrations and different proportions of oil and water in its compositions. Added to this, the emulsions were also analyzed by accelerated tests and microscopic observation of its fats globules through the time. To choose the most stable emulsion within these parameters, were used the Experimental Design with 3 different variables, statistical analysis based on the Surface Response Methodology and frequent observations of the emulsions behavior under normal gravity conditions (1xg). Then, the most stable formulation was selected and with the collected data of all the methods applied to study its stability, it was possible to determine how each variable could disturb the system in a certain period of time.

Palavras-chave: emulsões, estabilidade, homogeneização, emulsificante.

1. Bolsista CNPq: Graduação em Eng. De Alimentos, Unicamp, Campinas-SP,

✉ Vivian.ktn@gmail.com

2. Orientador: Pesquisador, GEPC/ITAL, Campinas-SP
3. Colaborador: Pesquisador, GEPC/ITAL, Campinas-SP

INTRODUÇÃO

Emulsões em alimentos cobrem uma área extremamente ampla em aplicações práticas. É possível encontrá-las em variedades “semisólidas” como a margarina e a manteiga, assim como em líquidos como o leite, molhos para salada e várias bebidas (FRIBERG et al., 1997).

Entretanto, produtos emulsionados apresentam alguns problemas de estabilidade física, ou seja, separação das fases oleosa e aquosa. (UBOLDI EIROA et al., 1975).

A separação das fases confere ao produto um aspecto muito desagradável, porém, pode-se minimizar esse problema com a aplicação de agentes emulsionantes. (SOLER et al., 1990).

A metodologia aplicada neste estudo tem como objetivo fornecer subsídios científicos para o desenvolvimento de novos produtos, tornando mais dinâmico o desenvolvimento de emulsões de maior estabilidade na área de pesquisa e desenvolvimento, refletindo em produtos de melhor qualidade, principalmente quanto ao aspecto visual e reológico.

MATERIAL E MÉTODOS

Para o preparo das emulsões foram utilizados óleo de soja (Soya), emulsificante (Alkest tw 60-Oxitenol) e água destilada. A composição de cada formulação seguiu o Delineamento Experimental, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Porcentagem dos componentes das formulações e tempo de agitação

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		
	n°	x1	x2	x3	%Emulsificante	% Óleo
1		-1	-1	-1	0,40	10,00
2		1	-1	-1	1,60	10,00
3		-1	1	-1	0,40	20,00
4		1	1	-1	1,60	20,00
5		-1	-1	1	0,40	10,00
6		1	-1	1	1,60	10,00
7		-1	1	1	0,40	20,00
8		1	1	1	1,60	20,00
9		-1,682	0	0	0,00	15,00
10		1,682	0	0	2,00	15,00
11		0	-1,682	0	1,00	6,60
12		0	1,682	0	1,00	23,40
13		0	0	-1,682	1,00	15,00

14	0	0	1,682	1,00	15,00	5,00
15	0	0	0	1,00	15,00	3,00
16	0	0	0	1,00	15,00	3,00
17	0	0	0	1,00	15,00	3,00
18	0	0	0	1,00	15,00	3,00
19	0	0	0	1,00	15,00	3,00

As medidas do volume de creme formado nas formulações da Tabela 1, foram realizadas durante 5 dias consecutivos como forma de avaliar a estabilidade das emulsões, sendo consideradas mais estáveis as emulsões com maior volume de creme formado.

Os testes na centrífuga (Fanem Excelsa 4- Modelo 203 N) foram realizados com emulsões preparadas conforme a formulação mais estável (Tabela 1).

Estas emulsões foram submetidas a testes para desestabilização física em rotações de 250, 500, 750 e 1000 RPM, que simulam diferentes valores de g : 4,19 g , 19,6 g , 44,1 g e 78,4 g , respectivamente, de acordo com a Equação da Força Centrífuga Relativa, na qual $g = 1,12 \times 10^{-5} \times r \times n^2$, onde r é o raio em cm e n , a rotação em RPM.

No disco utilizado no teste para desestabilização física, foi colocado um fotorresistor sobre uma face, cuja resistência (Ω) diminui conforme a intensidade luminosa aumenta, e na face oposta foi colocado um laser diodo. Assim, através da medida desta resistência elétrica com o auxílio de um multímetro (Minipa – Modelo ET 2615), foi possível determinar graficamente o instante em que houve a separação de fases da emulsão. Quando o valor da resistência elétrica tornava-se constante, o teste era finalizado, admitindo-se que a separação de fases havia ocorrido.

A medida da coalescência dos glóbulos de gordura foi feita através da observação microscópica (microscópio Nikon - Modelo Labophot-2) de lâminas da formulação mais estável durante 5 dias consecutivos. As lâminas foram fotografadas com uma câmera digital (Sony Modelo DSC-W1 5.1 Mega Pixels) acoplada ao microscópio e o diâmetro dos glóbulos de gordura foram medidos utilizando como a escalada de parâmetro a câmara de Neubauer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre as emulsões que se destacaram pela formação de maior volume de fração emulsionada, conforme Tabela 1, notou-se na formulação 7 uma redução do volume de creme do dia 0 para o dia 1, indicando uma redução na potencialidade do emulsificante naquela composição, e além disso, no dia 3 houve nova variação no

volume, indicando que a emulsão ainda não havia atingido sua completa estabilidade. Na formulação 12, observou-se que o volume de fração emulsionada aumentou. Logo, ao longo do tempo, a ação do emulsificante foi potencializada nesta composição. Nesta formulação, ao longo dos 5 dias, houve apenas uma variação no volume de fração emulsionada (dia 0 para dia 1). Assim, a emulsão selecionada como mais estável foi a 12.

Tabela 1. Respostas de estabilidade através do volume (mL) de creme formado

Ensaio	Volume de creme formado (mL)				
	Dia 0	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4
7	8,00	7,40	7,40	7,60	7,40
12	6,00	6,60	6,60	6,60	6,60

Através de análises estatísticas, observou-se que somente os dias 0 e 3 houve mais de uma variável significativa. Assim, somente os dias 0 e 3 foram analisados pela MSR.

Através da ANOVA dos dois dias analisados, observou-se que os valores de F calculado foram maiores que os de F tabelado, garantindo a validade do modelo. Além disso, a porcentagem da variação explicada (R^2) nos dias 0 e 3 foi 88% e 90%, respectivamente, indicando alta confiabilidade das respostas obtidas.

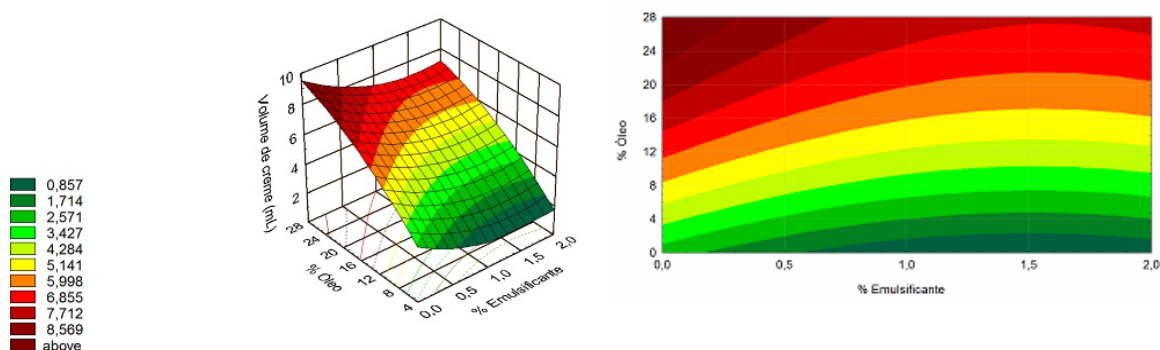


Figura 1. Superfície de contorno para a interação entre água e óleo no dia 0.

Pela relação $txg=constante$, através dos testes acelerados obtiveram-se os valores da Tabela 3, na qual t (min) é o instante aproximado, no qual houve separação das fases e g é o valor da gravidade na respectiva rotação. Este instante foi identificado através da Figura 2(a), pelos pontos de inflexão das curvas.

Tabela 3. Relação txg das emulsões submetidas ao teste acelerado

Rotação (RPM)	g	t (min)	Txg
250	4,9	464*	2270
500	19,6	116	2273,6
750	44,1	51	2249,1
1000	78,4	29	2273,6

*Valor calculado com base nas relações txg para as outras rotações.

Conforme Figura 2(b), por extrapolação da curva hiperbólica é possível obter-se um valor de t para 1xg muito próximo do estimado pelas observações da separação natural de fases ($txg=2160$).

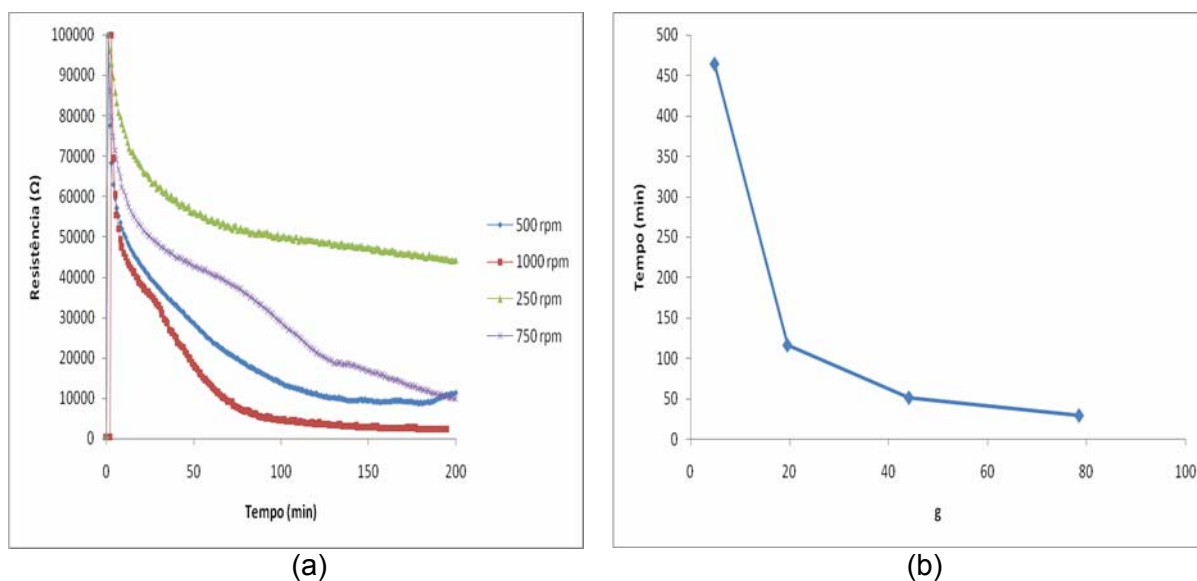


Figura 2. (a) Gráfico de Resistência Elétrica (Ω) pelo tempo (min) para as emulsões submetidas a testes acelerados em diferentes rotações. (b) Gráfico de tempo (min) por g.

Durante os 5 dias de observação microscópica dos glóbulos de gordura, observou-se nos dias 2, 3 e 4 um comportamento dentro do padrão esperado. A quantidade de glóbulos foi diminuindo, enquanto suas dimensões foram aumentando. No dia zero, também de acordo com o esperado encontrou-se glóbulos muito pequenos e em grandes quantidades.

No dia 1, entretanto, o número aproximado de glóbulos foi baixo, e o tamanho dos glóbulos apresentou-se maior que o esperado.

Comparando os dados obtidos com as respostas de estabilidade em função da formação de creme (mL) (Tab. 2), a grande mudança nos glóbulos que ocorre do dia 0 para o dia 1, provavelmente é devida ao deslocamento praticamente total da gordura para a fração emulsionada que se forma durante este período.

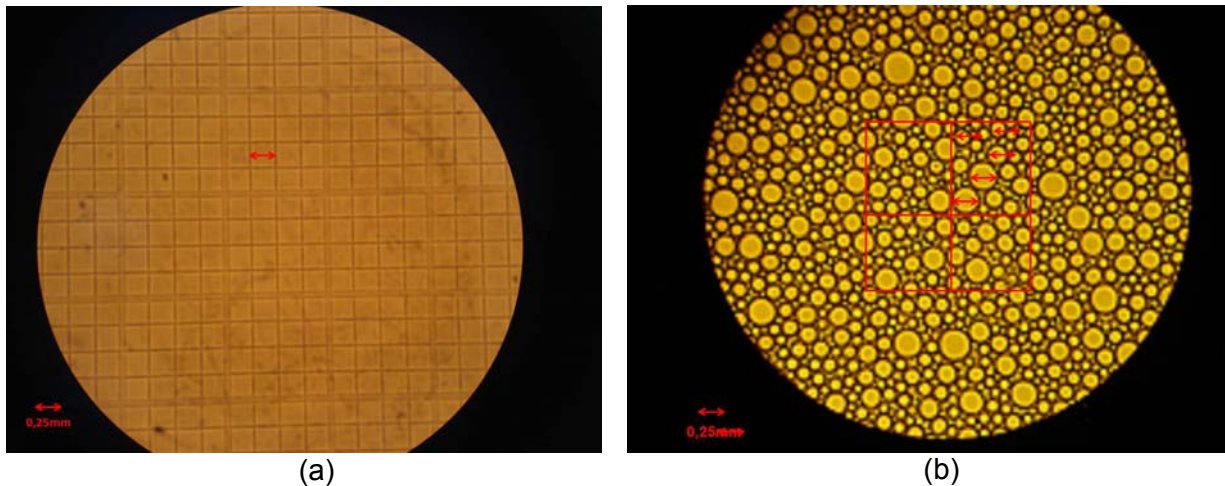


Figura 3. (a) Câmara de Neubauer com a medida do quadrado secundário como padrão de medida dos glóbulos de gordura com aumento de 20x. (b) Lâmina do último dia de observação com aumento de 20x.

CONCLUSÃO

Ao final do trabalho, concluiu-se que a centrífuga adaptada com um disco oco axialmente ao seu eixo é um equipamento com resultado satisfatório na simulação do envelhecimento acelerado de emulsões.

Pela observação microscópica do comportamento dos glóbulos de gordura durante o armazenamento, foi observado que a concentração de óleo afeta diretamente a estabilidade da emulsão, pois esta tem relação direta com a intensidade do fenômeno da coalescência.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq-PIBIC pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

- Friberg, S., Larsson, K., & Sjöblom, J. (2003). **Food emulsions**. Food Science and Technology, 132.
- Soler, M. P. **Estabilização de emulsões simuladas de leite de coco**. Braz. J. Food Technol., p.457-66, 2001.
- Uboldi Eiroa, M.N., Leitão, M.F.F., De Martin, Z.J., Nato, K. **Microbiologia do leite de coco**. Coletânea do ITAL, Campinas, 6:1-10, 1975.